



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01J 20/24, C02F 1/28	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/48933 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. November 1998 (05.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01827 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1998 (27.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 18 452.9 30. April 1997 (30.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHN, Manfred [DE/DE]; Brüder Grimm Weg 2, D-65830 Kriftel (DE). WISSLER, Josef [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 28, D-61231 Bad Nauheim (DE). BRUNNER, Herwig [DE/DE]; An der Betteleiche 6, D-70569 Stuttgart (DE). (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: BIOSORPTION AGENTS FOR METAL IONS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF (54) Bezeichnung: BIOSORBENTIEN FÜR METALLIONEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to biosorption agents for metal ions with a biological-natural base. Said agents consist of particles which are formed by grinding cereal grains and are insoluble in an aqueous system and/or inorganic solvents, which are modified in such a way that the nitrogen content ranges from 0.1 to 10 %, the phosphor content ranges from 0.1 to 20 % and the sulfur content ranges from 0.1 to 8 %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft Biosorbentien für Metallionen auf biologisch-natürlicher Basis, wobei diese aus durch Mahlung von Getreidekörnern gebildeten, im wässrigen System und/oder in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Partikeln bestehen, die so modifiziert sind, daß der Stickstoffgehalt im Bereich von 0,1 bis 20 %, der Phosphorgehalt im Bereich von 0,1 bis 20 % und der Schwefelgehalt im Bereich von 0,1 bis 8 % liegt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Biosorbentien für Metallionen und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Biosorbentien zur Bindung von Metallionen aus Reststoffen der Nahrungsmittelindustrie und die Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung.

Die Biosorption von Schwermetallionen an Materialien biologisch-natürlicher Herkunft - auch Biosorbentien genannt - findet erhebliches praktisches Interesse wegen der leichten und preiswerten Zugänglichkeit, einfachen Modifizierbarkeit, der teilweise hohen Bindungskapazität gegenüber Metallionen und ihrer Bioabbaubarkeit. Diese Biomasse fällt z.B. als Nebenprodukt bzw. Rest- oder Abfallstoff bei large-scale-Fermentationen, in Form von metallbindenden Algen in den Weltmeeren, sowie in der Land-, Forst-, Papier- und Nahrungsmittelwirtschaft an. Der Einsatz dieser in großen Mengen und auch billig zur Verfügung stehenden

Biomassen als metallimmobilisierende Biosorbentien ist eine attraktive Alternative zur Entfernung von Schwermetallen aus der Umwelt anstelle der herkömmlichen Ionenaustauscher-Chromatographie mit synthetischen Polymeren oder anorganischen Materialien.

Die bei industriellen Prozessen der large-scale-Fermentationen anfallenden Biomassen zeigen in einigen Fällen eine sehr hohe Metallbindungskapazität, die z.B. bei einigen Pilzen bis zu 25 % ihrer Biomasse und bei bestimmten Braunalgen mariner Herkunft sogar bis zu 30 % ihrer Biomasse betragen kann (Biotechnol.Prog. 1995, 11, 235-250). Im allgemeinen sind solch hohe Bindungsraten nicht die Regel. Weil aber die industriell gewonnene mikrobielle Biomasse und die durch Abernten erhältlichen Biomassen der Weltmeere sehr preiswert sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung schwermetallionenbindender Biosorbentien, werden wirkungsvollere Biosorbentien durch chemische Modifikationen dieser Biomasse hergestellt.

Kohlenhydrathaltige Rohstoffe sowie Nebenprodukte bzw. Rest- oder Abfallstoffe der Forst- und Papierwirtschaft werden ebenfalls als potentielle Biosorbentien für Metallionen eingeschätzt. Mehr noch als bei den Bioabsorbern auf der Basis mikrobieller Herkunft müssen diese kohlenhydrathaltigen Biomassen jedoch erst noch chemisch modifiziert werden, um effektive Biosorbentien zu ergeben. Die Modifizierungsreaktionen werden dabei so gestaltet, daß die auch schon natürlich vorhandene, jedoch sehr niedrige Ionenaustauscher-Kapazität dieser Biosorbentien erhöht wird. Diese erhöhte Bindungskapazität wird vor

5 allem erreicht durch die Einführung von Phosphatgruppen in die kohlenhydrathaltigen Biomassen aus der Forst- und Papierwirtschaft. Durch Phosphorylierung mit unterschiedlichen Phosphorylierungsmitteln werden Phosphatgruppen z.B. in Cellulose (FA-A- 2 206 977), Lignocellulose (WO 93/11196), Holzreste (JP 90-122269), Sägemehl (JP 87-267663), Papierbrei (JP 86-234543) und Stärke (JP 92-308078) kovalent gebunden. Diese Biosorbentien und die Verfahren zu ihrer Herstellung haben aber bisher keine technische Anwendung erfahren.

15 Im Gegensatz zu den Biosorbentien marinen und mikrobiellen Ursprunges und denen aus der Forst- und Papierindustrie wurden die Möglichkeiten der Biosorption von Metallionen an Rest- und Abfallstoffen der Land- und Nahrungsmittelwirtschaft bisher weniger untersucht oder die chemische Modifikation solcher nachwachsender Rohstoffe zur Entwicklung metallbindender Bioabsorber und ihre technische Anwendung zur Metallionenabsorption gar nicht in Betracht gezogen.

25 Ausgehend hiervon, ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Biosorbentien für Metallionen und ein Verfahren zu deren Herstellung auf biologisch-natürlicher Basis vorzuschlagen.

30 Die Aufgabe wird in bezug auf die Biosorbentien durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 und in bezug auf das Verfahren zu deren Herstellung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 6 gelöst.

Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

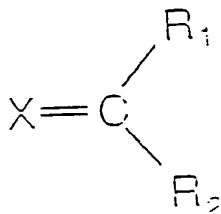
5 Basis der erfindungsgemäßen Biosorbentien sind Getreide-Mahlrückstände. Diese werden gewonnen durch den Mehllentzug aus Getreidekörnern, die in Getreidemühlen bei der Mehlerstellung in sehr großen Mengen anfallen und bisher wegen ihres hohen Kohlenhydratanteiles sowie ihres Stickstoffgehaltes von etwa
10 1 bis 3 %, ihres Phosphorgehaltes von unter 2 % und ihres Schwefelgehaltes von unter 0,2 % lediglich als Futtermittel verwendet werden, nicht dagegen als Ausgangsmaterial für Wertprodukte, z.B. für die Gewinnung von Biosorbentien zur Metallionenbindung. Getreide-Mahlrückstände aller Getreidearten, z.B. von
15 Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Triticale, Hirse sowie Mais und Reis, können verwendet werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Biosorbentien.

20 Getreide-Mahlrückstände selbst besitzen eine - wenn auch sehr geringe - Metallbindungskapazität von unter 0,2 Milliäquivalenten pro Gramm trockenen Materials. Um die Vorteile der Getreide-Mahlrückstände als Biosorbentien voll nutzen zu können, ist es erforderlich,
25 lich, sie mit möglichst einfachen und billigen Methoden zu modifizieren, um höhere Bindungskapazitäten gegenüber Metallionen zu erreichen.

30 Die Biosorbentien zur Metallionenbindung zeichnen sich dadurch aus, daß sie aus in wäßrigen Systemen und/oder organischen Lösungsmitteln unlöslichen, bevorzugt sphärischen Partikeln der Getreide-Mahlrückstände, den Rückständen der vom Mehlbestandteil be-

freiten Getreidekörner, bestehen, deren Elementzusammensetzung aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor besteht, wobei die Getreidemahlrückstände so modifiziert sind, daß der Stickstoffgehalt der Biosorbentien 0 bis 20 % (vorzugsweise 4 bis 15 %), der Phosphorgehalt der Biosorbentien 0 bis 20 % (vorzugsweise 6 bis 15 %) und der Schwefelgehalt der Biosorbentien 0 bis 8 % betragen.

Erfindungsgemäß wird die Modifizierung der Getreidemahlrückstände bevorzugt durch Umsetzung der Getreidemahlrückstände mit Kohlensäure- oder Thionkohlen-säure-Derivaten oder Gemischen beider der allgemeinen Formel (1)



in organischen Lösungsmitteln oder wäßrigen Lösungen oder Gemischen beider bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C in Gegenwart einer Säure, gegebenenfalls auch ohne Säure, erhalten.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (1) bedeuten X = O, S, NH;

R₁ = NH₂, NH-NH₂; und

R₂ = NH₂, NH-NH₂, NH-CO-NH₂, N(CH₃)-CH₂-COOH, NH-(CH₂)₃-CH(NH₂)-COOH

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien für Metallionen auf

biologisch-natürlicher Basis, bei der Getreide-Mahlrückstände mit der vorstehend beschriebenen Verbindung der allgemeinen Formel (1) behandelt und anschließend abgetrennt werden. Die Behandlung der Mahlrückstände erfolgt dabei bevorzugt in Gegenwart einer Säure. Die Behandlungsdauer mit der Verbindung der allgemeinen Formel (1) kann dabei im Bereich von 1 Stunde bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C liegen.

Die Modifizierung erfolgt dabei in einem organischen Lösungsmittel, in einer wäßrigen Lösung oder einem Gemisch daraus.

Als organische Lösungsmittel werden höhersiedende aprotische Lösungsmittel, bevorzugt Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, verwendet und als wäßrige Lösungen entweder reines destilliertes Wasser oder Phosphatpuffer mit einem pH-Wert von 5,0 bis 8,0 und einer Ionenstärke im Bereich von 0,01 bis 1 Mol/l, die gegebenenfalls noch Polyphosphate und/oder deren Salze enthalten können, oder Gemische aus den genannten organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen.

Als Säuren werden Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure und/oder Polyphosphorsäure eingesetzt.

Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Getreide-Mahlrückstände entweder im Lösungsmittel, welches ein Kohlensäure- oder ein Thionkohlensäure-Derivat oder Gemische beider und gegebenenfalls eine Säure gelöst enthält, suspendiert werden und die Suspensionen unter Rühren

auf 100 °C bis 200 °C, vorzugsweise auf 140 °C bis 160 °C, erhitzt und bei der gewählten Reaktionstemperatur 0,5 bis 8 Stunden weiter gerührt werden, oder aber mit den in den Lösungsmitteln gelösten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) und gegebenenfalls einer Säure zu einem dispersen teigartigen System verarbeitet werden. Dieser Teig wird 2 bis 20 Stunden, vorzugsweise 4 bis 15 Stunden, einer Temperatur von 60 °C bis 100 °C, vorzugsweise 70 °C bis 80 °C, ausgesetzt und anschließend die Modifikation der Getreide-Mahlrückstände bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C; vorzugsweise 140 °C bis 160 °C, im Verlaufe von 1 Stunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden, beendet, wobei in beiden Fällen die Dauer des Erwärmens von der gewählten Temperatur abhängt. Diese Inkubation kann statisch oder auch durch geeignete Vorrichtungen bewegt erfolgen.

Die Gewichtsverhältnisse der bei den Umsetzungen einzusetzenden Reaktionskomponenten ist in weiten Bereichen frei wählbar. Das Gewichtsverhältnis der Säure zum Kohlensäure- oder Thionkohlensäure-Derivat oder einem Gemisch beider wird auf 0,1 : 2 bis 0,1 : 20, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 6, eingestellt, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gewichtsteilen eines Polyphosphates bzw. seines Alkalisalzes, wobei es vorteilhaft ist, eine möglichst konzentrierte Lösung aus dem verwendeten Lösungsmittel und dem Kohlensäure- und/oder Thionkohlensäure-Derivat oder einem Gemisch beider herzustellen.

Eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der neuen Biosorbentien besteht darin, daß ein Gewichtsteil Phosphorsäure mit 6 Gewichtsteilen Kohlensäure- und/oder Thionkohlsäure-Derivat oder einem Gemisch beider in 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid bei 80 °C gelöst, zu dieser Lösung 10 Gewichtsteile Getreide-Mahlrückstand addiert werden und die Modifizierung des Getreide-Mahlrückstandes entsprechend den gewählten, im Rahmen der oben beschriebenen und festgelegten Bedingungen durchgeführt wird.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Biosorbentien besteht darin, daß 1 Gewichtsteil Phosphorsäure und 4 Gewichtsteile Kohlensäure- und/oder Thionkohlsäure-Derivat oder ein Gemisch beider, gegebenenfalls noch 0,5 bis 2 Gewichtsteile Natriumtriphosphat, in 30 Gewichtsteilen destilliertem Wasser gelöst bzw. suspendiert werden, durch Addition von 15 Gewichtsteilen Getreide-Mahlrückständen zu dieser Lösung bzw. Suspension und gutem Durchmischen der Komponenten eine teigartige Masse hergestellt wird, diese 15 Stunden bei 75 °C gehalten wird und die Modifizierung der Getreide-Mahlrückstände gemäß der oben genannten Reaktionsbedingungen zum Abschluß gebracht wird.

Weiterhin besteht eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Biosorbentien darin, daß 0,1 Gewichtsteile Schwefelsäure und 2 Gewichtsteile einer Additionsverbindung von Phosphorsäure und Kohlensäure- und/oder Thionkohlsäure-Derivat oder ein Gemisch beider, gegebenenfalls noch 0,5 bis 2 Gewichtsteile Natriumtriphosphat, in

20 Gewichtsteilen destilliertem Wasser gelöst bzw. suspendiert werden, 1 Gewichtsteil Getreide-Mahlrückstand zu dieser Lösung addiert wird, dieses Gemisch zu einer gut durchmischten teigartigen Masse verarbeitet wird und diese - wie vorstehend beschrieben - behandelt wird.

Im Ergebnis der Herstellungsverfahren werden Biosorbentien mit sehr hoher Metallionenbindungskapazität erhalten. Ihre typischen Austauschkapazitäten liegen im Bereich von 3 bis 6 Milliäquivalenten pro Gramm trockenen Biosorbent. Durch Variation der Konzentration der Reaktionskomponenten, der Lösungsmittel, der Reaktionstemperaturen und der Reaktionszeiten können bei Bedarf auch Biosorbentien mit niedrigeren Austauschkapazitäten als den zuvor angegebenen synthetisiert werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt in der Weise, daß von den Suspensionen das Lösungsmittel abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff mit Wasser, verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen wird und dann bei 100 °C getrocknet wird. Der Feststoff des vormals dispersen Systems wird in Wasser suspendiert und ebenfalls mit Wasser, verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Biosorbentien auf der Basis von Getreide-Mahlrückständen können sehr vorteilhaft zur Absorption von Metallionen, besonders aber der Ionen von Schwermetallen und Radionukliden eingesetzt werden. Sie besitzen eine wesentlich erhöhte Bindungs-

kapazität dieser Ionen als die unmodifizierten Getreide-Mahlrückstände. Die Absorption der Metallionen ist sowohl mit dem Batchverfahren als auch mit dem Säulenverfahren möglich. Beim Batch-Verfahren werden die Biosorbentien in die metallhaltigen Lösungen, die einen pH-Wert von 4 bis 8, vorzugsweise von 4,5 bis 7,0 haben sollten, eingetragen, und die Suspension wird 0,3 Minuten bis 8 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Stunden, gerührt. Dabei werden die Metallionen am Bioabsorber gebunden. Beim Säulenverfahren werden die Bioabsorber in eine Chromatographiesäule gefüllt, der Säuleninhalt auf einen pH-Wert, wie beim Batch-Verfahren beschrieben, gebracht und die metallhaltige Lösung mit gleichem pH-Wert kontinuierlich durch die Säule geleitet. Dabei werden die Metallionen ebenfalls an den Biosorbentien gebunden, und die Säule verläßt ein bei entsprechender Dimensionierung des Säuleninhaltes und der metallhaltigen Lösungen von den Schwermetallen entsprechend den gesetzlichen Vorgaben gereinigtes Wasser. Die metallhaltigen Bioabsorber können anschließend mit verdünnten Säuren regeneriert und einer Wiederverwendung zur Metallionenbindung zugeführt werden.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Biosorbentien ist darin zu sehen, daß die in der Nahrungsmittelwirtschaft anfallenden Rest- und Abfallstoffe als Biosorbentien genutzt werden können. Besonders die in Getreidemöhlen als Reststoff anfallenden Getreide-Mahlrückstände, worunter die vom Mehlbestandteil befreiten Getreidekornrückstände verstanden werden, kommen dafür in Betracht. Diese zeichnen sich durch Besonderheiten aus, die sie als besonders ge-

eignet zur Entwicklung von Biosorbentien erscheinen lassen. Sie sind in wäßrigen und organischen Lösungsmitteln unlöslich und ändern bei Wechsel des pH-Wertes oder der Ionenstärke ihr Volumen nur unbedeutend. Weiterhin sind sie hydrophil und deshalb mit Wasser gut benetzbar, so daß sie für ein Arbeiten in wäßrigen Medien ohne Einschränkung geeignet sind. Aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften sind sie für die kontinuierliche Anwendung der Metallionenabsorption in Säulen zur Durchflußchromatographie trotz ihrer bioorganischen Natur bestens geeignet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Biosorbentien zeigen eine wesentlich verbesserte Bindungskapazität gegenüber Metallionen, besonders aber gegenüber Schwermetallionen und Ionen der Radionuklide als die unmodifizierten Getreide-Mahlrückstände oder die Biosorbentien marinen oder mikrobiellen Ursprungs. Aufgrund der standardisierten Herstellungsverfahren ergeben sich für sie reproduzierbare Bindungsraten für Metallionen, was bei Algen und Mikroorganismen nicht gewährleistet ist. Hier hängt die Metallbindungsrate wesentlich von den Wachstumsbedingungen ab. Die erfindungsgemäßen Biosorbentien binden sowohl einwertige als auch höherwertige Metallionen und sind in ihrem Bindungsvermögen gegenüber Schwermetallionen und Radionukliden den herkömmlichen Absorbern organischen oder anorganischen Ursprungs überlegen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Biosorbentien benötigten Getreide-Mahlrückstände sind einfach zugänglich, als Reststoff der Getreidevermahlung bil-

lig und mit preiswerten Chemikalien einfach modifizierbar.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann auch
5 so durchgeführt werden, daß keine aprotischen, organischen, in vielen Fällen toxischen und umweltbelastenden Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Die metallbeladenen Biosorbentien sind leicht mit verdünnten Säuren regenerierbar und können anschließend
10 einer Wiederverwendung zur Metallabsorption zugeführt werden. Als Entsorgungsmethode unbrauchbar gewordener oder nicht mehr vollständig regenerierbarer Biosorbentien kommt für diese Materialien aufgrund ihrer bioorganischen Natur vorteilhafterweise eine Verbrennung in Betracht, so daß als Rest nur ein geringes
15 Volumen anorganischen Materials übrigbleibt. Nach der Beladung mit besonders problembehafteten Metallionen, z.B. Radionukliden, ist ihre Entsorgung im Vergleich zu herkömmlichen Absorbern für Radionuklide auf der
20 Basis synthetisch-organischer Polymere oder anorganischer Absorber wesentlich einfacher. Die erfindungsgemäßen Bioabsorber sind zusätzlich biologisch abbaubar, so daß nach der Bindung der Radionuklide und der damit verbundenen Entfernung der Radionuklide z.B.
25 aus der Umwelt durch eine Kompostierung oder anaerobe Vergärung unter Gewinnung von Methan der radionuklidbeladenen Bioabsorber wesentlich weniger Sondermüll anfällt.

30 Die Bioabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen, vorzugsweise Getreide-Mahlrückständen, zur Metallionenabsorption können zur Metallionen-Eliminierung aus Sickerwässern, wäßrigen Lösungen und Extrakten von

Böden, Schlämmen, Industrierückständen und kommunalen Abfällen sowie Prozeßwässern und Abwässern energieerzeugender, stoffwandelnder, kommunaler und landwirtschaftlicher Unternehmen eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend durch sechs Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

4 g Harnstoffphosphat und 1 ml konzentrierte Schwefelsäure werden bei 60 °C in 100 ml Dimethylformamid gelöst, und zur Lösung werden 10 g getrockneter Getreide-Mahlrückstand addiert. Unter Rühren wird die Suspension langsam auf 145 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 Stunden weiter gerührt. Das feste Material wird abfiltriert, mit Wasser, 0,1 n Salzsäure, destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 3,85 %, einen Schwefelgehalt von 0,32 % und einen Phosphorgehalt von 3,15 %. 1 g trockener Bioabsorber wird in 25 ml destilliertem Wasser suspendiert, in eine Chromatographiesäule gefüllt und der Säuleninhalt auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Eine Kupfersulfatlösung mit gleichem pH-Wert wird durch die Säule geleitet, um die Bindungskapazität des Bioabsorbers zu ermitteln. Sie beträgt 46 mg Cu pro Gramm Bioabsorber.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 4 g Harnstoffphosphat und 2 g Natriumtriphosphat wird bei 80 °C in 30 ml Wasser gelöst, 5 g Getreide-Mahlrückstand werden addiert, und durch

gutes Durchmischen wird eine teigartige Masse hergestellt. Diese wird zunächst 15 Stunden bei 75 °C gehalten und danach 2 Stunden bei 150 °C. Danach wird die dunkle Masse in 150 ml Wasser aufgenommen, abfiltriert und mehrmals mit Wasser, 0,1 n Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 3,64 %, einen Schwefelgehalt von 0,22 % und einen Phosphorgehalt von 4,11 %. Die Bindungskapazität wird wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Sie beträgt 52 mg Cu pro Gramm Bioabsorber bzw. 48 mg Co pro Gramm Bioabsorber.

Beispiel 3

10 g Thioharnstoff und 30 g Harnstoff werden zusammen mit 15 g ortho-Phosphorsäure bei 75 °C in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung werden 15 g Getreide-Mahlrückstand addiert, und durch gutes Durchmischen wird daraus eine teigartige Masse erzeugt. Diese wird zunächst 15 Stunden bei 75 °C gehalten und danach 2 Stunden bei 150 °C. Danach wird die dunkle Masse in 150 ml Wasser aufgenommen, abfiltriert, in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml Äthanol und

20 ml 0,1 n Natronlauge resuspendiert und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach dem erneuten Abfiltrieren wird der Feststoff mehrmals mit Wasser, 0,1 n Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 5,17 %, einen Schwefelgehalt von 2,85 % und einen Phosphorgehalt von 7,55 %. Die Bindungskapazität wird

wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Sie beträgt 75 mg Cu pro Gramm Bioabsorber bzw. 210 mg Pb pro Gramm Bioabsorber.

Beispiel 4

30 g Harnstoff und 15 g ortho-Phosphorsäure werden bei 75 °C in 30 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 15 g Getreide-Mahlrückstand addiert, und durch gutes Durchmischen wird daraus eine teigartige Masse erzeugt. Diese wird zunächst 15 Stunden bei 75 °C gehalten und danach 2 Stunden bei 150 °C. Danach wird die dunkle Masse in 150 ml Wasser aufgenommen, abfiltriert und mehrmals mit Wasser, 0,1 n Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 8,19 %, einen Schwefelgehalt von 0,38 % und einen Phosphorgehalt von 14,02 %. Die Bindungskapazität wird wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Sie beträgt pro Gramm Bioabsorber

145 mg Cu, 245 mg Ag, 165 mg Ni, 178 mg Co,
122 mg Cr, 117 mg Mo, 150 mg Zn, 132 mg Mn,
385 mg Pb, 324 mg Hg, 275 mg Cd, 436 mg U,
356 mg Cs.

Beispiel 5

20 g Semicarbazidhydrochlorid und 10 g Polyphosphorsäure werden bei 80 °C in 30 ml Wasser gelöst. Zur noch warmen Lösung werden 10 g Getreide-Mahlrückstand addiert, und durch gutes Durchmischen wird daraus eine teigartige Masse erzeugt. Diese wird zunächst 15 Stunden bei 75 °C gehalten und danach 4 Stunden bei 150 °C. Danach wird die dunkle Masse in 150 ml Wasser

aufgenommen, abfiltriert und mehrmals mit Wasser, 0,1 n Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 19,10 %, einen Schwefelgehalt von 0,18 % und einen Phosphorgehalt von 3,86 %. Die Bindungskapazität wird wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Sie beträgt 85 mg Cu, 110 mg Ag, 65 mg Co, 201 mg Hg, 98 mg Cd oder 197 mg U pro Gramm Bioabsorber.

Beispiel 6

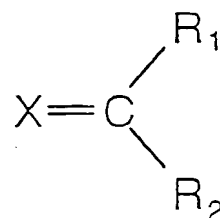
20 g Aminoguanidinhydrogencarbonat, 2 g Natriumtriphosphat und 10 g ortho-Phosphorsäure werden in 30 ml 0,1 m Phosphatpuffer vom pH-Wert 7,0 gelöst, und der pH-Wert der Lösung wird mit 2 n Natronlauge wieder auf pH-Wert 7,0 gebracht. Zu der Lösung werden 15 g Getreide-Mahlrückstand addiert, und durch gutes Durchmischen wird daraus eine teigartige Masse erzeugt. Diese wird zunächst 10 Stunden bei 75 °C gehalten und danach 5 Stunden bei 140 °C. Danach wird die dunkle Masse in 150 ml Wasser aufgenommen, abfiltriert und mehrmals mit Wasser, 0,1 n Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dieser Bioabsorber hat einen Stickstoffgehalt von 4,43 %, einen Schwefelgehalt von 0,56 % und einen Phosphorgehalt von 4,81 %. Die Bindungskapazität wird wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Sie beträgt 55 mg Cu, 48 mg Zn, 162 mg Pb, 74 mg Cd oder 148 mg Hg pro Gramm Bioabsorber.

5 **Patentansprüche**

1. Biosorbentien für Metallionen auf biologisch-natürlicher Basis,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
10 daß sie aus durch Mahlung von Getreidekörnern gebildeten, im wäßrigen System und/oder in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Partikeln bestehen, die so modifiziert sind, daß der Stickstoffgehalt im Bereich von 0,1 bis 20 %, der
15 Phosphorgehalt im Bereich von 0,1 bis 20 % und der Schwefelgehalt im Bereich von 0,1 bis 8 % liegt.
2. Biosorbentien nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt im Bereich von 4 bis 15 % und der Phosphorgehalt im Bereich von 6 bis 15 % liegt.
3. Biosorbentien nach Anspruch 1 oder 2,
25 dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel sphärisch sind.
4. Biosorbentien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
30 dadurch gekennzeichnet, daß die Getreidekörner ausgewählt sind aus Weizen-, Gerste-, Hafer-, Roggen-, Triticale-, Hirse-, Mais- und Reiskörnern.

5. Biosorbentien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte
Form durch Behandeln der Getreide-Mahlrückstände
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (1)



worin

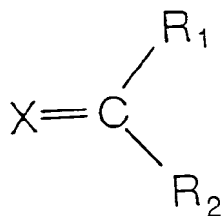
X = O, S oder NH

R₁ = NH₂, NH-NH₂ und

R₂ = NH₂, NH-NH₂, NH-CO-NH₂, N(CH₃)-CH₂-COOH,
NH-(CH₂)₃-CH(NH₂)-COOH

bedeuten, erhalten worden ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien für
Metallionen auf biologisch-natürlicher Basis,
dadurch gekennzeichnet,
daß Getreide-Mahlrückstände bei erhöhter Tempe-
ratur mit einer Verbindung der allgemeinen For-
mel (1)



worin

X = O, S oder NH

R1 = NH₂, NH-NH₂ und

R2 = NH₂, NH-NH₂, NH-CO-NH₂, N(CH₃)-CH₂-COOH,

NH-(CH₂)₃-CH(NH₂)-COOH

bedeutet, behandelt und anschließend abgetrennt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in Gegenwart einer Säure erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei 50 bis 200 °C über eine Zeitspanne von 1 bis 20 Stunden erfolgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Getreide-Mahlrückstände mit der Verbindung der allgemeinen Formel (1) in Suspension in wäßriger Lösung und/oder organischen Lösungsmitteln gerührt und bei 100 bis 200 °C über eine Zeitspanne von 0,5 bis 8 Stunden behandelt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei 140 bis 160 °C erfolgt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die Getreide-Mahlrückstände mit der Verbindung der allgemeinen Formel (1) in einem wäßrigen Lösungsmittel und/oder organischen Lösungsmittel zu einem dispersen, teigartigen Brei verarbeitet werden, daß dieser Brei 2 bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C belassen wird, und daß anschließend die Modifizierung der Getreide-Mahlrückstände bei Temperaturen von 120 bis 200 °C im Verlaufe von 1 bis 10 Stunden erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß der teigartige Brei bei einer Temperatur von 70 bis 80 °C über eine Zeitspanne von 4 bis 15 Stunden belassen wird, und daß die Modifizierung bei 140 bis 160 °C über 2 bis 5 Stunden vorgenommen wird.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Säure zu der Verbindung der allgemeinen Formel (1) auf 0,1 : 2 bis 0,1 : 20 eingestellt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis auf 1 : 2 bis 1 : 6 eingestellt wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß bei der Behandlung
ein Polyphosphat bzw. eines seiner Alkalisalze
zugesezt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J20/24 C02F1/28

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J A62D C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 02452 A (MANN) 26 January 1995 see claims 1-3,5,10 ---	1-7
A	DE 42 39 749 A (H.U. MEISCH) 1 June 1994 see page 2, line 42 - line 60 ---	6-12
A	DE 42 03 928 A (J. BUIL) 12 August 1993 see the whole document ---	
A	MARSHALL W E ET AL: "AGRICULTURAL BY-PRODUCTS AS METAL ADSORBENTS: SORPTION PROPERTIES AND RESISTANCE TO MECHANICAL ABRASION" JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY (INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOTECHNICAL AND CHEMICAL PROCESSES), vol. 66, no. 2, June 1996, pages 192-198, XP000625195 ---	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 1998

Date of mailing of the international search report

26/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .tional Application No

PCT/EP 98/01827

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 205 805 A (M.ESCORBIAC) 31 May 1974 see claim 2 ---	
A	DE 196 03 786 A (DONG KOOK PHARMACEUTICAL CO.) 24 April 1997 see claims 1,3 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. tional Application No

PCT/EP 98/01827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9502452 A	26-01-1995	RU 2062646 C RU 2062647 C AU 7458694 A EP 0708683 A	27-06-1996 27-06-1996 13-02-1995 01-05-1996
DE 4239749 A	01-06-1994	NONE	
DE 4203928 A	12-08-1993	NONE	
FR 2205805 A	31-05-1974	NONE	
DE 19603786 A	24-04-1997	AU 685336 B AU 4098396 A CA 2167337 A CN 1148999 A ES 2099039 A FR 2740055 A GB 2306493 A, B IT T0960070 A JP 9108568 A NL 1002249 C NL 1002249 A	15-01-1998 24-04-1997 21-04-1997 07-05-1997 01-05-1997 25-04-1997 07-05-1997 04-08-1997 28-04-1997 10-12-1997 22-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01827

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J20/24 C02F1/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J A62D C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 02452 A (MANN) 26. Januar 1995 siehe Ansprüche 1-3,5,10 ---	1-7
A	DE 42 39 749 A (H.U. MEISCH) 1. Juni 1994 siehe Seite 2, Zeile 42 - Zeile 60 ---	6-12
A	DE 42 03 928 A (J. BUIL) 12. August 1993 siehe das ganze Dokument ---	
A	MARSHALL W E ET AL: "AGRICULTURAL BY-PRODUCTS AS METAL ADSORBENTS: SORPTION PROPERTIES AND RESISTANCE TO MECHANICAL ABRASION" JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY (INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOTECHNICAL AND CHEMICAL PROCESSES), Bd. 66, Nr. 2, Juni 1996, Seiten 192-198, XP000625195 ---	
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01827

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 205 805 A (M.ESCORBIAC) 31. Mai 1974 siehe Anspruch 2 ---	
A	DE 196 03 786 A (DONG KOOK PHARMACEUTICAL CO.) 24. April 1997 siehe Ansprüche 1,3 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9502452 A	26-01-1995	RU 2062646 C	27-06-1996
		RU 2062647 C	27-06-1996
		AU 7458694 A	13-02-1995
		EP 0708683 A	01-05-1996
DE 4239749 A	01-06-1994	KEINE	
DE 4203928 A	12-08-1993	KEINE	
FR 2205805 A	31-05-1974	KEINE	
DE 19603786 A	24-04-1997	AU 685336 B	15-01-1998
		AU 4098396 A	24-04-1997
		CA 2167337 A	21-04-1997
		CN 1148999 A	07-05-1997
		ES 2099039 A	01-05-1997
		FR 2740055 A	25-04-1997
		GB 2306493 A, B	07-05-1997
		IT T0960070 A	04-08-1997
		JP 9108568 A	28-04-1997
		NL 1002249 C	10-12-1997
		NL 1002249 A	22-04-1997